

10634-US-PA

一、發明名稱：

上光膜用乳液型黏著劑、製法及其用途

An emulsion pressure-sensitive adhesive for over-laminating films, the preparation and the use thereof

二、發明人：

楊斌彥 P. Y. YOUNG

ID: A101582182

住址：台北市敦化南路一段二四七巷一〇號三樓

Floor 3th, No.10, Lane 247, Sec.1, Dun Hua South Rd.,
Taipei City, Taiwan, R.O.C.

高啟林 C. L. KAO

ID: J101742408

住址：台北市石牌路二段九十五號十一樓

Floor 11th, No. 95, Sec. 2, Shi Pai Rd., Taipei City,
Taiwan, R.O.C.

葛治國 C. K. WAN

ID: A121232665

住址：台北市吉利街二五七巷三弄三號三樓

Floor 3th, No. 3, Alley 3, Lane 257, Ji Li Rd., Taipei
City, Taiwan, R.O.C.

林淑惠 SHU HEI LIN

ID: K220933431

住址：台北縣三重市河邊北街六十八巷五號三樓

Floor 3th, No. 5, Lane 68, He Bian North Rd., San Chung
City, Taipei, Taiwan, R.O.C.

羅士尚 SHIH SHANG LO

ID: J120061526

住址：基隆市基金一路一二一巷十八號四樓

Floor 4th, No.18, Lane 121, Ji Jin 1 Rd., Ji Long City,
Taiwan, R.O.C.

三、申請人：

四維企業股份有限公司

FOUR PILLARS ENTERPRISE CO., LTD.

ID: 11222009

住址：台北縣三重市光復路一段六十一巷十二號

No. 12, Lane 61, Sec. 1, Kuang Fu Rd., San Chung City,
Taipei, Taiwan, R.O.C.

四、中文摘要：

10634-US-PA

本發明係有關一種適合於上光膜用乳液型黏著劑、製法及其用途，其係由(a)碳數4-12 丙烯酸酯單體60-99.5重量份；(b)碳數1-3 丙烯酸酯單體0.5-40重量份或碳數1-6 甲基丙烯酸酯單體0.5-40重量份；(c)二元酸 0.1-5重量份；(d)反應型乳化劑1-5重量份；(e)有機酸乙烯酯0.1-15重量份；及(f)軟水100重量份所構成，(a)與(b)合計為100重量份，(c)、(d)、(e)、(f)係相對於(a)+(b)而言計算之。本發明可得到優異性能產品。

This invention relates to the emulsion pressure-sensitive adhesives for over-laminating films, the preparation and the use thereof, which comprising (a) one or more alkyl acrylates, which contain 4 to 12 carbon atoms in the alkyl groups 60 ~99.5 phr (part per hundred), (b) an alkyl acrylate, which contains 1 to 3 carbon atoms in the alkyl groups 0.5-40 phr or an alkyl methacrylate, which contains 1 to 6 carbon atoms in the alkyl groups 0.5-40 phr, (c) one or more dicarboxylic acids from 0.1-5 phr, (d) a reactive surfactant from 1-5 phr, (e) organic acid vinyl ester 0.1-15 phr, and (f) soft water about 100 phr, (a) and (b) is 100 part by weight, (c). (d). (e). (f) is calculated upon (a) and (b) by phr. This invention presents excellent properties.

五、發明說明：

本發明係有關一種適合於上光膜用乳液型黏著劑、製法及其用途，其係由(a)碳數4-12 丙烯酸酯單體60-99.5重量份；(b)碳數1-3 丙烯酸酯單體0.5-40重量份或碳數1-6 甲基丙烯酸酯單體0.5-40重量份；(c)二元酸 0.1-5重量份；(d)反應型乳化劑1-5重量份；(e)有機酸乙烯酯0.1-15重量份；及(f)軟水100重量份所構成，(a)與(b)合計為100重量份，(c)、(d)、(e)、(f)係相對於(a)+(b)而言計算之。本發明可得到優異性能產品。

在傳統技術上，上光膜膠帶運用於熱轉寫印刷、噴墨印刷、平版印刷、凸版印刷、凹版印刷等印刷面的印刷物保護，以避免水份、陽光之傷害印刷物。此種上光膜膠帶之構成，大體上可分為二種類型，其中一種係由，包括基材（一般為雙軸延伸聚丙烯膜）、黏著劑及離型紙形成一層疊狀態，使用時，將離型紙剝除後，再貼合於被著體。另一種係由，包括基材、黏著劑及離型劑三層組成，使用時直接貼合於被著體。

上述第一種所使用之離型紙與黏著劑之剝離力必需輕小，以使剝離容易。通常係以離型紙塗佈黏著劑，經過烘箱乾燥後再與基材貼合（轉移塗佈法），以完成生產。此種上光膜膠帶之最終使用型態，為在貼合於被著體之前先將離型紙剝除，然後將之貼合至被著體。這樣的使

10634-US-PA

用方式將造成產品的成本比較高及丟棄之離型紙所造成的環保負擔等問題。

上述第二種類型，並不使用離型紙，而是在基材之一面塗佈離型劑，另一面則塗佈黏著劑，形成上光膜膠帶。經過適當的配合，離型劑層對黏著劑層的剝離力必須控制在一定範圍內，當此上光膜膠帶在不連續使用時，不會產生白線(剝離痕跡)，而影響外觀品質。若離型劑係使用矽酮系(silicone)離型劑，則易發生架橋不完全，導致離型劑轉移至黏膠表面影響物性或透明性，且價格昂貴；若使用非矽酮之離型劑，則面臨須克服塗佈均勻性之問題，常發生剝離力不穩定或離型劑轉移至黏膠表面之現象。

但，若於基材表面直接塗佈黏著劑，產生上光膜膠帶，而不塗佈離型劑，則剝離使用時，剝離力穩定且較不會產生白線，如此即可得到低成本、高品質之上光膜膠帶。

此類膠帶所使用之黏著劑包括乳液型橡膠系、乳液型壓克力系、溶劑型壓克力系或無溶劑型黏著劑，其中壓克力系黏著劑之耐候性、剝離力、經時安定性、透明性均相當優異，因此被採用之機會頗高。溶劑型壓克力黏著劑，由於有機溶劑對人體與對生態環境之不良影響，而且價格較高，因此乳液型壓克力系黏著劑近年特別受到注目。

不過，一般傳統的乳液型壓克力黏著劑耐水性差、較易黃變、捲出之剝離力較重，易造成白線。為改善這些缺點，必須採取特定範圍的組成與合成步驟，以得到性能優異的產品，克服以上缺點。茲詳述此技術內容如下。

本發明之目的，提供一上光膜用乳液型黏著劑塗佈於聚丙烯膜上，可解決傳統的乳液型壓克力黏著劑耐水性差、較易黃變及產生白線等問題。

本發明之另一目的，提供一上光膜用乳液型黏著劑，塗佈於聚丙烯膜上，以提高其透明度。

本發明為一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑，其為用合成方法組成適當之單體。該適當單體之組成，包括：

(a) 碳數4~12 丙烯酸酯單體60~99.5重量份，例如丙烯酸丁酯(butyl acrylate)、丙烯酸2-乙基-己酯(2-ethyl hexyl acrylate)、丙烯酸異丁酯(i-butyl acrylate)、丙烯酸正三乙酯(n-triethyl acrylate)、丙烯酸異辛酯(i-octyl acrylate)；

(b) 碳數1~3 丙烯酸酯單體0.5~40重量份，例如丙烯酸乙酯(ethyl acrylate)、丙烯酸甲酯(methyl acrylate)或碳數1~6 甲基丙烯酸酯單體0.5~40重量份，例如甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)、甲基丙烯酸乙酯(ethyl methacrylate)、甲基丙烯酸丁酯(butyl methacrylate)；

10634-US-PA

(c)二元酸0.1-5重量份，例如馬林酸(maleic acid)、福馬林酸(fumaric acid)、依康酸(itaconic acid)、檸檬酸(citraconic acid)；

(d)反應型乳化劑1-5重量份，其包括：烯丙基(allyl)類、例如S-180A(花王公司)；2-丙烯基(2-propenyl)類、例如HS-10.20(第一工業製藥公司)、RN-20.30(第一工業製藥公司)；馬林酸(maleic)類、例如RA-421(日本乳化劑公司)；依康酸(itaconic)類；丙烯酸(acryl)類、例如MS-60(日本乳化劑公司)、RS-30(三洋化成公司)等；

(e)有機酸乙烯酯0.1-15重量份，例如醋酸乙烯酯(vinyl acetate)、丁酸乙烯酯(vinyl butyrate)、丙酸乙烯酯(vinyl propionate)、異丁酸乙烯酯(vinyl isobutyrate)或2-乙基-己酸-乙烯酯(vinyl 2-ethyl hexoate)；及

(f)軟水100重量份。

由於溶劑型黏著劑對人體與環境生態有不良影響，因此乳液型黏著劑漸漸受各方之重視，故本發明乃以合成方式，在60°C以下，以反應型乳化劑配合氧化還原啟始劑進行合成反應。

如上所述，本發明係使用反應型乳化劑，進行聚合反應中，在此聚合反應中，反應型乳化劑會因為參與反應，而成為反應聚合物一部份，藉此強化本發明之黏著劑的內聚力(cohesion)。若將此乳液型黏著劑以傳統習知手段，塗佈於塑膠薄膜(如聚丙烯膜)上，形成一膠帶，則相較於習知技藝，對於膠帶的透明度、基材的投錨力、耐水性、耐候性及耐熱性，均有良好的助益。

此反應型乳化劑，包括烯丙基(allyl)類，如S-180A(花王公司)；2-丙烯基(2-propenyl)類，如HS-10.20(第一工業製藥公司)；馬林酸(maleic)類，如RA-421(日本乳化劑公司)；依康酸(itaconic)類；以及丙烯酸(acryl)類，如MS-60(日本乳化劑公司)及RS-30(三洋化成公司)等。

又，如上所述，本發明係採氧化還原系統，將反應溫度保持在60°C以下，藉此獲得較大分子量，降低殘餘之單體，減少殘餘氣味的產生，相較於習知技藝使用上所產生的白線問題，亦可獲得良好改進。本發明所用氧化還原啟始劑，可為叔丁基過氧化氫(t-butyl hydroperoxide)及Ronglite(商品名)，用來代替高硫酸鉀，藉此減少金屬離子的產生，防止膠帶變黃。

本發明一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑，係採氧化還原方法，除如上所述，反應溫度保持在60°C以下進行外，反應槽內氧氣的驅除亦非常重要，因為氧氣會減低氧化還原啟始劑功效。故，本發明乃在反應槽內置入軟水之後，藉由氮氣的通入，確實將氧氣趕出。

又，將乳液控制在pH3-5，將有利反應進行，其方式，可為加入緩衝液，例如0.2%醋酸鈉溶液。

10634-US-PA

此外，玻璃轉換溫度 (T_g) 控制在 $-35^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$ ，並以控制在 $-40^{\circ}\text{C} \sim -45^{\circ}\text{C}$ 較佳，對於本發明之黏著力和初期力有很好的平衡效果，可代替昂貴的油膠。

【較佳具體實施例說明】

本發明一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑的製造方法：

將軟水（用量為對單體總重量50%），乳化劑（用量為對單體總重量3%），依康酸（用量為對單體總重量1%），丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸甲酯（用量為對單體總重量 8.6%），丙烯酸丁酯（用量為對單體總重量 40.5%），丙烯酸2-乙基-己酯（用量為對單體總重量 40%），及醋酸乙烯酯（用量為對單體總重量10%），置入容器，均勻攪拌成乳白色乳液，即為預乳化液。

又，將軟水（用量為對單體總重量50%）及10% 醋酸鈉溶液（用量為對單體總重量0.2%）置入容器內，經充分攪拌，再停止攪拌後，由液面下通入氮氣20分鐘以上。

在室溫下，取預乳化液總量的1/20及氧化劑叔丁基過氧化氫總量的1/5、還原劑Rongalite 總量的1/5加入容器中，升溫至 $25 \sim 55^{\circ}\text{C}$ ，攪拌30分鐘，再將溫度降至 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，然後將剩餘19/20的預乳化液慢慢加入容器中，其間將剩餘4/5的氧化劑叔丁基過氧化氫及4/5的還原劑Rongalite慢慢加入容器，待反應完成，升溫、攪拌除去未反應氧化還原啟始劑及未反應單體。

測試：

測 試 項 目	測 試 方 式
pH	以 Denver Instrument 公司生產之 Basic pH meter
粘度	以 Brookfield LV spindle set #2, 30rpm 測其粘度值
黃變	取 2 克樣品，置烘箱 130°C 、24 小時，以目視測其變黃程度，分 0-5，6 個等級，0 為完全沒變色，5 為程度最差
透明度	黏膠塗佈在聚丙烯膜基材、取寬 50mm、長 100mm、黏膠厚 0.015mm 疊成 9 層，置烘箱 60°C ，7 天，檢驗是否變黃
初期力	滾球：直徑 7/32 英吋（#7）或 14/32 英吋（#14）不銹鋼球 試片：50mmx300mm 方式：將膠帶平貼在桌面，膠面向上，將不銹鋼球由球台頂端滑下，記錄球滾動距離

實施例一

一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑製備：

將150克軟水，24克乳化劑（40% 溶液）、3克依康酸，27克甲基丙烯酸甲酯，128克丙烯酸丁酯，120克丙烯酸2-乙基-己酯和30克醋酸乙烯酯置於燒杯中，均勻攪拌成乳白色，成為預乳化液。

將150克軟水，10% 醋酸鈉溶液6克加入反應槽，經充分攪拌，再停止攪拌下，通入氮氣約20分鐘以上。

10634-US-PA

在室溫取23.6克(總量之1/20)預乳化液與3克叔丁基過氧化氫(4% 溶液)、3克Rongalite(4% 溶液)加入反應槽，升溫，反應約30分鐘，乳液會變成藍色，再將溫度降至40~50℃，將剩餘19/20預乳化液慢慢加入反應槽。

其餘叔丁基過氧化氫12克及Rongalite 12克慢慢加入反應槽，待反應完成，升溫、攪拌除去未反應氧化還原起始劑及未反應單體，即得本發明。其物性數據如表一：

<表一>

PH	3.9
粘度(30rpm/#2)	385 cps
乳液以 200 目過濾後 150℃× 60 分鐘烘乾測其殘餘量	0.026 克
固形份	49.02%
黃變程度	0

實施例二

上光膜膠帶之製備：

將本發明一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑，塗佈於透明塑膠薄膜之一面，成為一膠帶。此透明塑膠薄膜之材質，可為聚丙烯薄膜或聚酯薄膜。此塗佈方式，可以傳統的塗佈技術為之。

測試方式：

取一雙軸延伸聚丙烯薄膜，在其靜電面塗佈一層上述之乳液型黏著劑，膠厚為0.01~0.015mm，烘乾條件為80℃，放置5分鐘。

連續測試5次，取其平均數據。測試結果，如表二：

<表二>

黏著力(kg/25mm)	0.38
初期力(cm)	11.2(#7)
對雙軸延伸聚丙烯膜背黏(kg/25mm)	0.33

實施例三

一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑之製備：

將65克軟水，13克乳化劑(40% 溶液)、1.8克依康酸，15克丙烯酸甲酯，65克丙烯酸丁酯，60克丙烯酸2-乙基-己酯和15克醋酸乙烯酯置於燒杯中，均勻攪拌成乳白色，成為預乳化液。

將80克軟水，10% 醋酸鈉溶液3克加入反應槽，經充分攪拌後，在停止攪拌下，通氮氣約20分鐘以上。

在室溫取13克(總量之1/20)預乳化液與1.6克叔丁基過氧化氫(4% 溶液)、1.6克Rongalite(4% 溶液)加入反應槽，升溫，反應約30分鐘，

10634-US-PA

乳液會變成藍色，再將溫度降至40-50℃，剩餘19/20預乳化液慢慢加入反應槽。

其餘叔丁基過氧化氫6.4克、Rongalite 6.4克慢慢加入反應槽，待反應完成，升溫、攪拌除去未反應氧化還原起始劑及未反應單體，即得本產品，其物性數據如表三：

<表三>

PH	4.3
粘度(30rpm/#2)	320 cps
乳液以 200 目過濾後 150℃× 60 分鐘烘乾測其殘餘量	0.113 克
固形份	50.4 %
黃變程度	1

實施例四

上光膜膠帶之製備：

將本發明一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑，塗佈於透明塑膠薄膜之一面，成為膠帶。此透明塑膠薄膜之材質，可為聚丙烯薄膜、聚酯薄膜。此塗佈方式，可為傳統的塗佈技術為之。

測試方式：

取一雙軸延伸聚丙烯膜，在其靜電面塗佈一層上述之乳液型黏著劑，膠厚 0.01~0.015mm，烘乾條件為80℃，放置5分鐘。

連續測試5次，取其平均數據。測試結果，如表四：

<表四>

黏著力(kg/25mm)	0.44
初期力(cm)	3.8(#7)
對雙軸延伸聚丙烯膜背黏(kg/25mm)	0.40

以上實施例，為用來列舉說明本發明之目的、技術內容、特點及功效，本發明之保護範圍並非侷限於該等實施例。又，本發明為一項具有產業利用性、新穎性及進度性之新發明，請頒賜專利。

六、申請專利範圍：

1. 一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑，其包括：

- (a) 碳數4-12 丙烯酸酯單體 60-99.5重量份；
- (b) 碳數1-3 丙烯酸酯單體 0.5-40重量份；
- (c) 二元酸 0.1-5重量份；
- (d) 反應型乳化劑 1-5重量份；
- (e) 有機酸乙烯酯 0.1-15重量份；及
- (f) 軟水 100重量份；

其中(a)與(b)合計為100重量份，(c)(d)(e)(f)係相對於(a)+(b)

10634-US-PA

而言計算之。

2. 一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑，其包括：

- (a) 碳數4-12 丙烯酸酯單體 60-99.5重量份；
- (b) 碳數1-6 甲基丙烯酸酯單體 0.5-40重量份；
- (c) 二元酸 0.1-5重量份；
- (d) 反應型乳化劑 1-5重量份；
- (e) 有機酸乙烯酯 0.1-15重量份；及
- (f) 軟水 100重量份；

其中(a)與(b)合計為100重量份，(c)(d)(e)(f)係相對於(a)+(b)

而言計算之。

3. 如申請專利範圍第1或2項之乳液型黏著劑，其中碳數4-12 丙烯酸酯單體可為丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基-己酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸正三乙酯或丙烯酸異辛酯。

4. 如申請專利範圍第1項之乳液型黏著劑，其中碳數1-3丙烯酸酯單體可為丙烯酸乙酯或丙烯酸甲酯。

5. 如申請專利範圍第2項之乳液型黏著劑，其中碳數1-6甲基丙烯酸酯單體可為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯。

6. 如申請專利範圍第1或2項之乳液型黏著劑，其中二元酸可為馬林酸、福馬林酸、依康酸或檸康酸。

7. 如申請專利範圍第1或2項之乳液型黏著劑，其中反應型乳化劑可為烯丙基類、2-丙烯基類、馬林酸類、依康酸類或丙烯基類。

8. 如申請專利範圍第1或2項之乳液型黏著劑，其中有機酸乙烯酯可為醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯或2-乙基-己酸-乙酯。

9. 一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑的製法，其步驟包括：

(a) 先將碳數4-12 丙烯酸酯單體、碳數1-3 丙烯酸酯單體或碳數1-6 甲基丙烯酸酯單體、二元酸、軟水與有機酸乙烯酯混合均勻，然後加入反應型乳化劑，成為預乳化液；及

(b) 在前述所得之預乳化液，再添加氧化還原啟始劑，經攪拌、升溫反應而成為乳液型黏著劑。

10634-US-PA

10. 如申請專利範圍第9項之製法，其中步驟(b)之升溫反應溫度為25℃～55℃。
11. 如申請專利範圍第9項之製法，其中碳數4-12 丙烯酸酯單體可為丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基-己酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸正三乙酯或丙烯酸異辛酯。
12. 如申請專利範圍第9項之製法，其中碳數1-3 丙烯酸酯單體可為丙烯酸乙酯或丙烯酸甲酯。
13. 如申請專利範圍第9項之製法，其中碳數1-6 甲基丙烯酸酯單體可為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或基丙烯酸丁酯。
14. 如申請專利範圍第9項之製法，其中二元酸可為馬林酸、福馬林酸、依康酸或檸康酸。
15. 如申請專利範圍第9項之製法，其中反應型乳化劑可為烯丙基類、2-丙烯基類、馬林酸類、依康酸類或丙烯基類。
16. 如申請專利範圍第9項之製法，其中有機酸乙烯酯可為醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯或2-乙基-己酸-乙烯酯。
17. 如申請專利範圍第9項之製法，其中氧化還原啟始劑可為氧化劑叔丁基過氧化氫和還原劑Rongalite。
18. 一種上光膜膠帶，係於一透明塑膠薄膜之一面，塗佈如申請專利範圍第1或 2項之一種適合於上光膜用之乳液型黏著劑而成為一膠帶。